

Van bio-olie tot cosmetica

Maxime Beck
UGent

Dieter Claus
UGent

Eline De Mulder
UGent

Charlotte De Vuyst
UGent

Bram Van Wettere
UGent

Contact:

Maxime.Beck@UGent.be; Dieter.Claus@UGent.be; Eline.Demulder@UGent.be; Charlotte.Devuyst@UGent.be; Bram.Vanwettere@UGent.be

Begeleiders: ir. Alexandra Bouriakova, dr. ir. Kenneth Toch, prof. dr. ir. Joris W. Thybaut

ABSTRACT

Het raffinageproces waarbij plantaardige oliën worden omgezet tot bruikbare producten leidt tot een momenteel onbenutte zijstroom, het ontgeuringsdestillaat. Dit destillaat bevat vrije vetzuren, glyceriden, koolwaterstoffen en minorcomponenten zoals squaleen, sterolen en tocoferolen. Deze laatste kunnen gevaloriseerd worden in de cosmetische, farmaceutische en voedingsindustrie. Daarom is het relevant hun isolatie uit het destillaat te evalueren. Dit kan gebeuren via een superkritische esterificatie gevolgd door een superkritische CO₂-extractie. De optimale condities voor beide processen zijn bepaald a.d.h.v. Aspen Plus®, een geavanceerd proces-simulatieprogramma. Op deze manier wordt getracht een conceptueel ontwerp te definiëren voor een economisch rendabele recuperatie van minorcomponenten uit een ontgeuringsdestillaat.

SLEUTELWOORDEN

zonnebloemontgeuringsdestillaat, esterificatie, sterolen, tocoferolen, squaleen, ethanol, extractie, superkritisch

VALORISATIE VAN AFVALSTROOM

De laatste jaren voltrekt zich een trend naar duurzaam ondernemen, het opwaarderen van nevenstromen tot grondstoffen en het gebruik van plantaardige en biologische grondstoffen. Om ruwe, plantaardige oliën geschikt te maken voor consumptie, dienen deze geraffineerd te worden om de gewenste kleur, geur en smaak te verkrijgen. Bij deze raffinage wordt een afvalstroom geproduceerd, nl. het ontgeuringsdestillaat, waarvan de exacte samenstelling afhangt van o.a. het type olie en de procescondities van het raffinageproces. In dit eindwerk wordt gewerkt met de samenstelling van een zonnebloemontgeuringsdestillaat, zie Tabel 1. Het kadert binnen het “SUCCeSS (SuperCriticCal solutions for Side-Stream valorisation)”-project. Het eigenlijke doel is de minorcomponenten uit het ontgeuringsdestillaat op te concentreren in één enkele processtroom.

Tabel 1. Samenstelling van het zonnebloem-ontgeuringsdestillaat.

	wt%		wt%
FFA ¹	56.0	FAME ²	1.6
triglyceriden (TG)	18.9	diglyceriden (DG)	2.6
monoglyceriden (MG)	2.7	tocoferolen	4.0
squaleen	3.0	sterolen	11.3

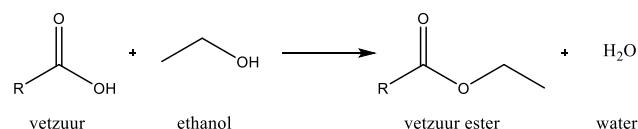
¹ Free Fatty Acid, vrije vetzuren

In dit eindwerk ligt de nadruk in eerste instantie op de extractie en opzuivering van squaleen – een basisgrondstof voor de cosmetica-industrie. Momenteel wordt deze component verkregen uit de lever van diepzeehaaien. Aangezien deze diersoort met uitsterven bedreigd is, biedt de valorisatie van squaleen uit de ontgeuringsdestillaten een milieuvriendelijk alternatief. Bijkomend worden, naast squaleen, ook sterolen en tocoferolen geëxtraheerd. De geëxtraheerde componenten vinden toepassingen in de voedings- en farmaceutische industrie.

ISOLATIE VAN MINORCOMPONENTEN

Er bestaan verschillende methoden voor de isolatie van de minorcomponenten uit een ontgeuringsdestillaat [1]. In dit project wordt gekozen voor een tweetraps superkritisch proces, nl. een superkritische ethanol verestering van de aanwezige vetzuren, gevolgd door een superkritische CO₂-extractie. Door te werken onder superkritische omstandigheden kan de esterificatie immers bij lagere temperaturen plaatsvinden, wat bevorderlijk is voor de stabiliteit van de minorcomponenten. Bovendien bevat superkritisch CO₂ uitstekende eigenschappen zoals een lage viscositeit, een lage oppervlaktespanning en een hoge diffusiviteit. Uit experimenteel onderzoek blijkt dat deze verestering, voorafgaand aan de extractie, zorgt voor een verhoging van de concentratie aan minorcomponenten in het raffinaat van de extractie wat de gewenste scheiding bevordert [2, 3].

De algemene verestering van vrije vetzuren (FFA's) met ethanol is weergegeven in Figuur 1. Hierbij wordt een overmaat aan ethanol gebruikt om een volledige omzetting van de FFA's naar FAEE's (vrij vetzuur ethylester) te garanderen. Deze overmaat drijft het reactie-evenwicht immers naar de kant van de esters. Als bijproduct wordt er water geproduceerd.



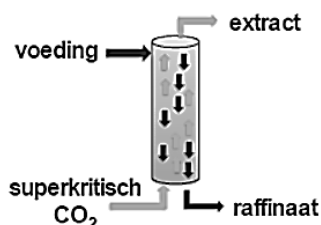
Figuur 1. Algemene veresteringsreactie van vrije vetzuren tot vetzuuresters.

Als nevenstroom in dit proces wordt bijgevolg een estermengsel geproduceerd dat esters omvat die reeds aanwezig waren in het ontgeuringsdestillaat (FAME,

² Free Acid Methyl Ester, vetzuur methylester

vetzuur methylesters) evenals esters afkomstig van de esterificatie van de FFA's (FAEE). Deze esterfractie kent veel toepassingen omwille van de biodegradeerbaarheid en de mogelijkheid tot chemische modificatie.

Vervolgens wordt de productstroom onderworpen aan een CO₂-extractie (zie Figuur 2). Er wordt gebruik gemaakt van superkritisch CO₂ omwille van zijn lage viscositeit, lage oppervlaktespanning en hoge diffusiviteit die de afscheiding van de minorcomponenten uit de esters bevorderen [4, 5]. Daarnaast speelt het inerte en niet-toxische karakter van CO₂ een belangrijke rol. Tijdens de extractie wordt CO₂ in tegenstroom gestuurd ten opzichte van de voedingsstroom, afkomstig uit het veresteringsproces. Hierbij zullen de componenten die goed oplosbaar zijn in superkritisch CO₂, nl. de FAEE's, meegevoerd worden en zo aan de voedingsstroom worden onttrokken. Deze vormen het extract. Het raffinaat bestaat voornamelijk uit minorcomponenten. Ook de glyceriden zijn nog aanwezig in het raffinaat wegens hun beperkte oplosbaarheid in superkritisch CO₂.



Figuur 2. Schematische voorstelling van de superkritische CO₂-extractie.

PROCEDURES VOOR DE PROCESSIMULATIES

De productie-eenheid voor het isoleren van de minorcomponenten bestaat uit de reactoropstelling voor de verestering en de extractiekolom, aangevuld met eenheden zoals pompen, warmtewisselaars en kleine scheidingsapparaten voor de terugvoer van de overmaat van ethanol. Om optimale procescondities te bepalen, wordt het processimulatieprogramma Aspen Plus® gebruikt. Dit programma laat toe massabalansen over de reactor en andere proceseenheden te berekenen, alsook de samenstelling van elke stroom, en zo een optimale procesuitvoering te ontwerpen. Door de verschillende procescondities - hoge drukken en temperaturen voor superkritische processen en lage drukken voor de andere proceseenheden - zijn verschillende thermodynamische modellen noodzakelijk aangezien dergelijke modellen typisch slechts een beperkt geldigheidsbereik hebben. De RK Aspen methode wordt geselecteerd voor de reactor

voor de superkritische verestering [6]. Voor de resterende eenheidsbewerkingen in de superkritische esterificatie die zich op lage druk bevinden, wordt de UNIQU-RK methode gebruikt. Deze methode berekent correct het azeotroop gedrag van water en ethanol in de opstelling. Voor de superkritische CO₂-extractie wordt de methode SRK (Soave Redlich Kwong) gebruikt.

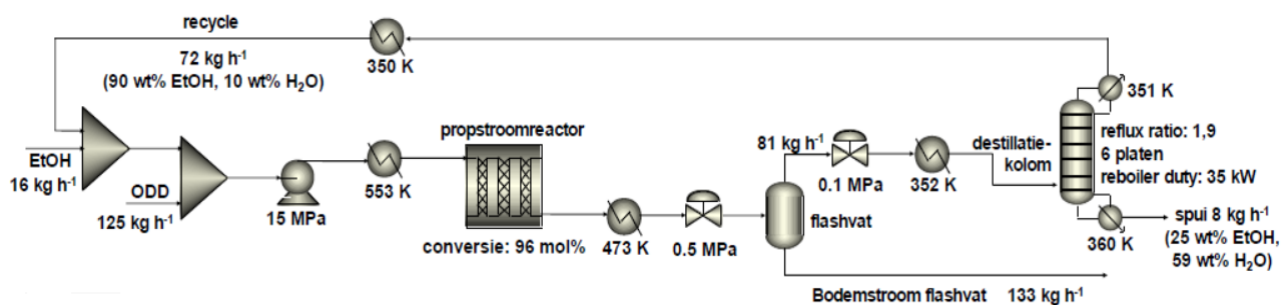
Voor de simulatie van de verestering wordt een propstroomreactor gebruikt, overeenkomstig met de pilootopstelling binnen het overkoepelend project. Voor de kinetiek van de veresteringsreactie wordt gesteund op het werk gerapporteerd door Alenezi et al. [7]. Deze auteurs hebben de omzetting van vrije vetzuren naar hun overeenkomstige ethylesters onderzocht onder werkvoorwaarden, nl. temperatuur, druk, alsook de molaire alcohol tot FFA verhouding, die goed overeenkomen met de reactiecondities relevant voor het SUCceSS-project, ook al werd er door deze auteurs voor methanol geopteerd, eerder dan ethanol. De waarden voor de activeringsenergie en pre-exponentiële factor bedragen respectievelijk 72 kJ mol⁻¹ en 8333 m³ mol⁻¹ s⁻¹.

Tot slot is het ook nog belangrijk te vermelden dat er door het SUCceSS-project een aantal criteria werden opgesteld voor zowel de superkritische esterificatie als de CO₂-extractie. Bij de uitgevoerde simulaties en berekeningen wordt er rekening gehouden met deze limitaties op de gebruikte parameters.

OPSTELLING SUPERKRITISCHE ESTERIFICATIE

De proceseenheid voor superkritische esterificatie, zie Figuur 3, is ontworpen voor een capaciteit van 125 kg h⁻¹ ontgeuringsdestillaat (ODD), overeenkomstig met de werkelijk beschikbare grondstofcapaciteit van ca. 1 kton per jaar. De eenheid bevat twee mengers. De eerste menger mengt verse ethanol (ETOH) met gerecycleerde ethanol (terugvoer). Hierna wordt deze totale hoeveelheid ethanol gemengd met het ODD in de tweede menger, waarbij een mengverhouding van 0.704 g_{ETOH} g⁻¹_{ODD} wordt verkregen. Een pomp en een gasbrander (warmtewisselaar) volgen na de cascade van mixers om de superkritische omstandigheden te garanderen. De reactor, bedreven op 553 K en 15 MPa, is een propstroomreactor. De conversie van de vrije vetzuren bedraagt, onder deze omstandigheden, 96 mol%.

Na de esterificatie wordt het productmengsel gekoeld en door een flashvat gestuurd. De condities in het flashvat, 473 K en 0.5 MPa, worden in stand gehouden door een warmtewisselaar en een klep.



Figuur 3. Procesopstelling voor de superkritische esterificatie.

De minorcomponenten, samen met de esters, de niet-gereageerde vrije vetzuren en de mono-, di- en triglyceriden verlaten het flashvat als vloeistoffase (bodemstroom flashvat). De samenstelling wordt weergegeven in Tabel 2.

Tabel 2. Bodemstroom flashvat en voeding van de extractiekolom.

	wt%		wt%
ethanol	1.7	water	0.1
FFA	2.0	MG	2.5
TG	17.8	DG	2.4
sterolen	10.7	FAME	1.4
tocoferolen	3.7	squaleen	2.9
FAEE	54.8		

De bodemstroom van het flashvat weergegeven in Figuur 3, bevat ook nog een verwaarloosbare hoeveelheid ethanol (1.7 wt%) en water (0.1 wt%). Deze stroom dient als voedingsstroom voor de superkritische CO₂-extractie. De gasfase in het flashvat bestaat voornamelijk uit ethanol en water. Het water/ethanol-mengsel wordt eerst afgekoeld tot net boven het kookpunt van ethanol alvorens het in de destillatiekolom te voeden. Door middel van een tweede klep wordt de druk van de destillatiekolom op atmosferedruk gebracht.

De scheiding van water en ethanol kan enkel efficiënt gebeuren door middel van een destillatiekolom. Deze bevat zes zeefplaten en de molaire refluxverhouding in de kolom bedraagt 1.9. Deze waarde heeft betrekking op de hoeveelheid van de topstroom die naar de kolom teruggevoerd wordt. Het vermogen van de reboiler en condensor bedragen respectievelijk 35 kW en 38 kW, wat relatief beperkt is. Het bodemproduct van de destillatiekolom bevat voornamelijk water, dat wordt gespuist. Een fractie van de bodemstroom wordt terug verhit en in de destillatiekolom gebracht door middel van een reboiler. De top van de kolom bevat voornamelijk ethanol, waarvan er een deel wordt gecondenseerd en terug in de kolom wordt gebracht. Een terugvoer van de top en de bodem van de kolom levert een betere scheiding. De zuiverheid van de bodem- en topstroom van de kolom worden weergegeven in Figuur 3. De topstroom van de destillatiekolom moet worden gecondenseerd om teruggevoerd en gemengd te worden met verse ethanol. Voor de condensatie wordt ook een warmtewisselaar gebruikt, die zich in de recycle bevindt. Deze koelt de ethanol tot 350 K, net onder zijn kookpunt.

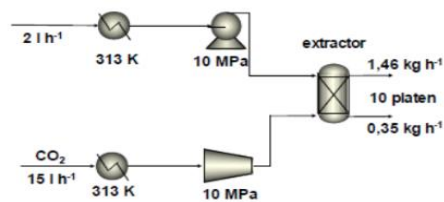
Met de condities zoals aangegeven op Figuur 3 wordt voldaan aan de opgelegde criteria. De massa verhouding van de totale ethanol op het ODD bedraagt optimaal 0.704 g_{EIOH} g⁻¹_{ODD}, wat lager is dan het opgelegde maximum van 1 g_{EIOH} g⁻¹_{ODD}.

OPSTELLING SUPERKRITISCHE CO₂-EXTRACTIE

De opstelling voor de superkritische CO₂-extractie (Figuur 4) bevat een pomp en een warmtewisselaar voor het opdrukken tot 10 MPa en verwarmen tot 313 K van de voeding van de extractiekolom. CO₂ wordt onder superkritische omstandigheden (10 MPa en 313 K) gebracht door een compressor en een warmtewisselaar.

De voeding wordt bovenaan de extractiekolom gevoed, het superkritisch CO₂ onderaan in tegenstroom. De extractiekolom bevat 10 platen. Idealiter hebben de esters

een grote affiniteit voor CO₂ en komen meer in de topfractie terecht. De minorcomponenten vertonen een kleinere affiniteit voor CO₂ en zullen voor een groot deel in de bodemfractie terecht komen. De werkelijke verdeling zal worden bepaald door middel van een simulatie.



Figuur 4. Procesopstelling voor de superkritische CO₂-extractie.

Aspen Plus® is in staat om verschillende parameters voor de gebruikte modelcomponenten te berekenen aan de hand van de gekozen thermodynamische methoden. Zowel de kritische eigenschappen als de binaire interactiecoëfficiënten gebruikt in de extractie, worden door het programma zelf benaderd. Deze parameters verschillen soms sterk van waarden gevonden uit de literatuur. Zowel de kritische temperatuur, kritische druk en acentric factor zijn waar nodig aangepast op basis van waarden gevonden in een literatuurstudie [8-10]. De binaire interactiecoëfficiënten geven de affiniteit weer tussen de verschillende componenten en hebben bijgevolg een cruciale rol in simulatie van de extractie. In de literatuur vindt men relevante waarden voor deze interactiecoëfficiënten voor alle componenten, met uitzondering van de waarde voor de affiniteit tussen de sterolen en CO₂. Verder onderzoek naar deze parameters is dus vereist om optimale resultaten te verkrijgen.

De massadebietten van de verschillende componenten in de top- (extract) en de bodemstroom (raffinaat) worden weergegeven in Tabel 3. Het is duidelijk dat de drie minorcomponenten sterolen, tocoferolen en squaleen deels gescheiden worden door de superkritische extractie. Zowel bij sterolen als het squaleen zal het grootste deel van de oorspronkelijke hoeveelheid zich in de bodemstroom bevinden, zoals gewenst.

Tabel 3. Uitstroomdebieten van de extractiekolom.

Extract (kg h ⁻¹)		Raffinaat (kg h ⁻¹)	
CO ₂	0.004	CO ₂	0.023
FAEE	0.877	FAEE	0.102
FAME	0.025	FAME	<0.001
squaleen	0.024	squaleen	0.027
tocoferolen	0.041	tocoferolen	0.026
sterolen	0.083	sterolen	0.108

DIMENSIONERING

In dit eindwerk werd ook een haalbaarheidsstudie uitgevoerd die bestaat uit twee luiken. Het eerste luik omvat de dimensionering van de scheidingseenheden. Dit houdt in dat de lengte en de diameter van het flashvat en de destillatiekolom uit de procesopstelling voor de superkritische esterificatie worden bepaald, samen met de lengte en de diameter van de extractiekolom uit de procesopstelling voor de superkritische extractie. Bij de destillatiekolom wordt een plaatafstand van 0.21 m gekozen. De lengte bedraagt zes keer de plaatafstand, waarbij er nog twee meter extra wordt gerekend, wat als ruimte dient voor de reboiler en condensor. De totale

lengte bedraagt zo 3.24 m. De diameter wordt bepaald via een correlatie uit de literatuur [11] en bedraagt 0.63 m. De lengte en diameter van het flashvat worden allebei eveneens bepaald via een correlatie uit de literatuur [12], deze waarden bedragen respectievelijk 3.33 m en 0.99 m. De derde en laatste scheidingseenheid, de extractiekolom wordt analoog gedimensioneerd als de destillatiekolom. De extractiekolom bevat tien platen en de plaatafstand wordt ingesteld op 0.20 m waardoor de lengte 2 m en de diameter 0.24 m bedraagt.

KOSTENANALYSE

Het tweede luik van de haalbaarheidsstudie is een kostenanalyse van beide procesopstellingen. Deze houdt in dat de kapitaalkost, de werkingskosten (OPEX) en de onderhoudskosten van zowel de procesopstelling voor de superkritische esterificatie als de opstelling voor de superkritische CO₂-extractie worden bepaald. De kapitaalkost wordt berekend met behulp van de methode van Guthrie [13]. De prijs voor zuivere minorcomponenten bedraagt 15 tot 50 euro per kilogram. De meest waardevolle minorcomponenten zijn de tocoferolen, de minst waardevolle is squalen. Verder zijn enkel de ethylesters nog waardevol, de prijs bedraagt 1.5 tot 2 euro per kilogram. De kostprijs van ethanol bedraagt 0.45 tot 0.70 euro per kilogram. Aangezien er slechts 16 kg ethanol wordt toegevoegd per 125 kg ontgeuringsdestillaat, wordt er 6.12 euro winst per kg_{ODD} gemaakt.

De CAPEX houdt rekening met de kosten die eenmalig moeten worden gemaakt voor de aankoop, de installatie en/of de aanpassing van een eenheid. De methode van Guthrie houdt rekening met het materiaal waaruit de eenheden gemaakt zijn, de dimensies van de eenheden, de druk waaronder deze opereren en eventueel het vermogen. Alle eenheden worden vervaardigd uit roestvast staal. De dimensies, drukken en vermogens variëren van eenheid tot eenheid en werden hierboven beschreven. De CAPEX voor de opstellingen tezamen bedraagt € 1 130 000, met de gasbrander als grootste kapitaalkost, deze eenheid bepaalt 83 % van de CAPEX.

De OPEX is afhankelijk van het vermogen van de warmtewisselaars die energie in het systeem inbrengen, de pompen en de compressor. De gasbrander werkt op aardgas, de twee warmtewisselaars uit de procesopstelling voor de superkritische CO₂-extractie hebben als warm medium stoom. De pompen en de compressor worden aangedreven door middel van elektriciteit. De totale werkingskost bedraagt € 14 500. De winst, inclusief de OPEX, is dus gelijk aan € 6 040 000. De return on investment is gelijk aan 5.26. Deze waarde wordt berekend door de winst, met OPEX inbegrepen, te delen door de CAPEX. Er dient echter vermeld te worden dat de winst alleen maximaal kan zijn wanneer de minorcomponenten ideaal van elkaar kunnen worden gescheiden. In werkelijkheid zal dit niet lukken, maar desondanks zal de valorisatie van de minorcomponenten toch winstgevend en dus mogelijk zijn.

CONCLUSIE

Bij de raffinage van plantaardige oliën tot gebruiksklare producten ontstaan ontgeuringsdestillaten als nevenstroom. Deze onbenutte stroom is een complex mengsel dat onder andere waardevolle minor-

componenten bevat. Deze laatste omvatten squalen, tocoferolen en sterolen. Door middel van simulaties in Aspen Plus® werden twee proceseenheden opgesteld om de minorcomponenten uit het ontgeuringsdestillaat af te scheiden en dus klaar te maken voor valorisatie. De eerste proceseenheid, met betrekking tot de superkritische esterificatie van de vrije vetzuren, voldeed aan alle criteria opgelegd voor dit proces. De tweede proceseenheid, de superkritische CO₂-extractie, scheidt de minorcomponenten nog niet volledig van de esters. Voor een accuratere simulatie en scheiding is verder onderzoek naar de interactiecoëfficiënten van de minorcomponenten onderling en met CO₂ vereist. Door middel van een kostenanalyse is echter gebleken dat de valorisatie van de minorcomponenten uit het ontgeuringsdestillaat praktisch toepasbaar en economisch rendabel is.

ROL VAN DE STUDENTEN

Dit verslag kadert binnen het Vakoverschrijdend Project in de derde bachelor in de ingenieurswetenschappen Chemische Technologie en Materiaalkunde aan de Universiteit van Gent. Het onderwerp is gekozen door promotor prof. dr. ir. Joris W. Thybaut. Het onderzoek werd begeleid door ir. Alexandra Bouriakova en dr. ir. Kenneth Toch.

Eline De Mulder heeft zich geconcentreerd op de literatuurstudie en daarnaast samen met Maxime Beck een poster ontworpen. Charlotte De Vuyst heeft de thermodynamische methodes bestudeerd en Dieter Claus heeft zich gericht op de kinetiek en de superkritische CO₂-extractie. Bram Van Wettere heeft dan nog het economische aspect bestudeerd.

REFERENTIES

1. Torres, C.F., et al., *Extraction and Enzymatic Modification of Functional Lipids from Soybean Oil Deodorizer Distillate*. 2011
2. Macaira, J., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014. **53**(10): p. 3985-3995.
3. Fornari, T., et al., *J. Supercrit. Fluids*, 2008. **45**(2): p. 206-212.
4. Van Ginneken L., et al., *Het Ingenieursblad* 2004: p. 1-2, 20-27.
5. Garcia-Gonzalez L., et al., *Levensmiddelen-technologie*, 2006: p. 1-2, 14-16.
6. Glisic, S.G., et al., *J. Supercrit. Fluids*, 2009. **49**(2): p. 293-301.
7. Alenzi, R., et al., *Energ. Convers. Manage.*, 2010. **51**(5): p. 1055-1059.
8. Rui Ruivo, A.P., et al., *J. Supercrit. Fluids*, 2004. **29**(1-2): p. 77-85.
9. Gerd Brunner, et al., *J. Chem. Eng. Data*, 2009. **54**(5): p. 1598-1609.
10. Glisic, S.G., et al., *9th International Symposium on Supercritical Fluids*. 2009.
11. Coulson, J.M., et al., *Coulson & Richardson's Chemical Engineering: Chemical & biochemical reactors & process control*. Vol. 3. 1994.
12. Wankat, P.C., *Separation Process Engineering: Includes Mass Transfer Analysis*. 2011
13. Guthrie, K.M., *Chemical Engineering, Data and techniques for preliminary capital cost estimating*. Vol. 76. 1969.